

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-209686

(43)Date of publication of application : 03.08.1999

(51)Int.Cl.

C09D167/02
B32B 27/00
B32B 27/18
B32B 27/36
C08J 7/04
C08L 67/02

(21)Application number : 10-007695

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 19.01.1998

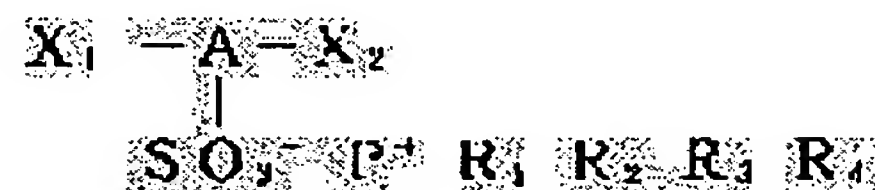
(72)Inventor : HAYAKAWA SATOSHI
OHASHI HIDETO
KONAGAYA JUJI

(54) ANTIMICROBIAL RESIN COMPOSITION AND LAMINATE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an antimicrobial resin compsn. which is highly active at a low concn. of an antimicrobial component contained therein by compounding a polyester resin having phosphonium salt groups of a sulfo-group-contg. arom. dicarboxylic acid with a hydrophilic substance and compounding the resultant compsn. with a photopolymerizable curable resin.

SOLUTION: A copolyester resin which is formed mainly from a dicarboxylic acid component and a glycol component and contains 1-50 mol.% (based on the total acid component) phosphonium salt groups of a sulfo-group-contg. arom. dicarboxylic acid of the formula (wherein A is an arom. group; X1 and X2, are each an ester-forming functional group; and R1 to R4 are each alkyl provided at least one of them is 10-20C alkyl) is compounded with 0.1-20 wt.% (based on the copolyester resin) hydrophilic substance (e.g. a polyalkylene oxide or a vinyl polymer having hydrophilic groups on the side chains). The resultant compsn. is compounded with 5-60 wt.% (based on the compsn.) photopolymerizable curable resin comprising a photopolymn. initiator and a photopolymerizable prepolymer and/or a photopolymerizable monomer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開平11-209686
(43)公開日 平成11年(1999) 8 月 3 日

| | | | |
|--------------------------------------|-------|----------------|---------|
| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | F I | |
| C 0 9 D 167/02 | | C 0 9 D 167/02 | |
| B 3 2 B 27/00 | 1 0 3 | B 3 2 B 27/00 | 1 0 3 |
| 27/18 | | 27/18 | F |
| 27/36 | | 27/36 | |
| C 0 8 J 7/04 | C F D | C 0 8 J 7/04 | C F D K |
| 審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く | | | |

| | | | |
|----------|--------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平10-7695 | (71)出願人 | 000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号 |
| (22)出願日 | 平成10年(1998) 1 月19日 | (72)発明者 | 早川 聡 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 |
| | | (72)発明者 | 大橋 英人 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 |
| | | (72)発明者 | 小長谷 重次 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 |

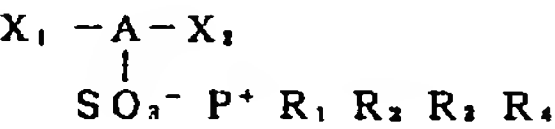
(54)【発明の名称】 抗菌性樹脂組成物及びその積層体

(57)【要約】

【課題】 基体中または基体表面の有機系抗菌剤量を増やすことなく抗菌活性を向上することができる抗菌剤を適用した樹脂組成物を提供し、更に実用上の使用に耐え得る耐久性を付与することを目的とする。

【解決手段】 ジカルボン酸成分及びグリコール成分を主構成成分とし、下記一般式（化1）で表されるスルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸のホスホニウム塩基を有するポリエステル樹脂と、親水性物質からなる組成物及び光重合性硬化型樹脂からなる抗菌性樹脂組成物。

【化1】



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジカルボン酸成分及びグリコール成分を主構成成分とし、下記一般式(化1)で表されるスルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸のホスホニウム塩基を有するポリエステル樹脂と、親水性物質からなる組成物及び光重合性硬化型樹脂からなる抗菌性樹脂組成物。

【請求項2】 ポリエステル樹脂がスルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸のホスホニウム塩基を全酸成分に対し1～50モル%共重合した共重合ポリエステルであることを特徴とする請求項1に記載の抗菌性樹脂組成物。

【請求項3】 親水性物質がポリアルキレンオキサイド及び／又はその誘導体であることを特徴とする請求項1又は2に記載の抗菌性樹脂組成物。

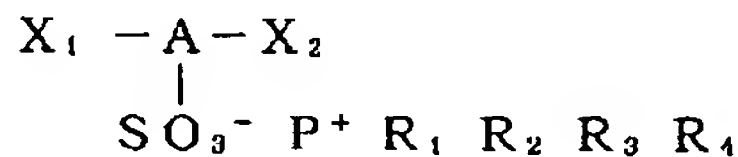
【請求項4】 親水性物質が側鎖に親水性基を含むビニル系重合体であり、これをグラフトしてなる高分子物質であることを特徴とする請求項1又は2に記載の抗菌性樹脂組成物。

【請求項5】 親水性物質がスルホン酸金属塩基を含有するエステル形成可能な化合物を主鎖に共重合してなる高分子物質であることを特徴とする請求項1又は2に記載の抗菌性樹脂組成物。

【請求項6】 光重合性硬化型樹脂が少なくとも光重合開始剤、光重合性ブレポリマー及び又は光重合性モノマーからなる請求項1、2、3、4又は5に記載の抗菌性樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1、2、3、4、5又は6に記載の抗菌性樹脂組成物を積層してなる積層体。

【化1】



(式中、Aは芳香族基、 X_1 、 X_2 はエステル形成性官能基、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はアルキル基であって、そのうちの少なくとも1個は炭素数10～20のアルキル基)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はホスホニウム塩基を含有するポリエステル樹脂と親水性物質及び光重合性硬化剤からなる抗菌性組成物及び積層体に関し、優れた抗菌性と実用的な樹脂特性をあわせもち特に、抗菌性バインダー、抗菌性成型品、抗菌性シート、抗菌性フィルム等を製造するのに好適である。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂、中でもポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート及びエチレンテレフタレートは優れた物理的、化学的特性を有し、繊維、プラスチック、フィルム、シート、接着剤等に使用されている。最近、これらに無機系または有機系の抗菌剤を充填または塗布

(2)

特開平11-209686

2

した抗菌性を有する製品が考案されている。現在、主に検討または使用されている抗菌剤としては、キチン、キトサン、ワサビ抽出物カラシ抽出物、ヒノキチオール、茶抽出抗菌剤等の天然品、光酸化触媒酸化チタン粒子、酸化亜鉛超微粒子、銀含有ゼオライト、銀含有リン酸ジルコニウム等の無機系化合物及び有機アンモニウム塩系、有機ホスホニウム塩系化合物等の合成物があげられる。天然及び銀に代表される無機系抗菌剤は毒性の面で安全で最近注目を浴び、以下の発明がすでに開示されている。

【0003】特開平3-83905には銀イオン含有リン酸塩系の抗菌剤が、特開平3-161409には特定のイオン交換容量を有するゼオライト中の一定容量を銀イオンで置換してなる抗菌剤が開示されている。これらに開示された発明に従いフィルム、シート、繊維、プラスチックを作成し、その黄色ブドウ球菌、大腸菌等に対する抗菌性を評価したが、透明性を維持しようと添加量を比較的控えめにするると抗菌活性は不十分で、抗菌活性を改善しようとするると透明性を犠牲にしなければならず、実用的には改良の余地があった。他方、有機合成品の抗菌剤はかび類等に対して抗菌能が天然品、無機品より優れるのが一般的であるが、フィルム等の基体へそれらの抗菌剤を表面塗布又は充填した場合、抗菌剤が低分子量であるためフィルム等の基体から揮発、脱離、分離しやすく、抗菌性の長期安定性の点から、また人体への安全性の点で好ましくない。抗菌剤をフィルム等に使用する場合には、抗菌剤が水や有機溶媒等に溶解せず、フィルム表面から遊離、脱離、剥離、脱落し難いことが抗菌性能の長期安定性及び人体への安全性の面から好ましい。このような状況の中、最近では、フィルム、繊維等の原料となるポリマー素材に有機系の抗菌剤をイオン結合又は共有結合で結合した固定化抗菌剤が開示されている。

【0004】特開昭54-86584公報には、カルボキシル基やスルホン酸等の酸性基とイオン結合している4級アンモニウム塩基を有する抗菌剤成分を含有する高分子物質を主体とした抗菌性材料が記載されている。特開昭61-245378公報には、アミジン基などの極性基や4級アンモニウム塩基を有する抗菌剤成分を含有したポリエステル共重合体からなる繊維が記載されている。特開昭57-204286、63-60903、62-114903、特開平1-93596、特開平2-240090等の公報には種々の含窒素化合物と同様、ホスホニウム塩化合物は細菌類に対して広い活性スペクトルを持った生物学的活性化学物質として知られている。

【0005】上記のホスホニウム塩を高分子物質に固定化して用途の拡大を試みた発明が開示されている。特開平4-266912にはホスホニウム塩系ビニル重合体の抗菌剤について、特開平4-814365にはビニル

3

ベンジルホスホニウム塩系ビニル重合体の抗菌剤について開示されている。さらには、特開平5-310820には、酸性基及びこの酸性基とイオン結合したホスホニウム塩基を有する抗菌成分を含有する高分子物質を主体とした抗菌性材料が記載されている。その実施例中で、スルホイソフタル酸のホスホニウム塩を用いたポリエステルが開示されている。

【0006】また、特開平6-41408には抗菌作用には一切言及していないが、写真用支持体、包装用、一般工業用、磁気テープ用等にスルホン酸ホスホニウム塩の共重合ポリエステルとポリアルキレングリコールとからなる改質ポリエステル及びポリエステルフィルムが開示されている。

【0007】上記特許の明細書に記されたホスホニウム塩に結合したアルキル基は、前記特開平5-310820とは異なり、ブチル基やフェニル基、ベンジル基と比較的炭素数の短いタイプである。特開平4-266912、特開平4-814365、特開平5-310820を鋭意検討し、その実施例に従いホスホニウム塩基含有ビニル共重合体及び共重合ポリエステルを合成し繊維、フィルム、シート等を形成したり、またその抗菌ポリマーを繊維、フィルムシート面上に塗布することにより積層体を形成し、その抗菌性を評価したが、抗菌活性は不十分であった。さらには、抗菌性を向上させようとトリノルマルブチルドデシルホスホニウム塩基を50モル%以上結合させたポリエステルの合成し、それからフィルム、シート等を作成したが、ポリマーの着色及びガラス転移点の低下による力学物性の低下のみならず抗菌性が不十分であった。さらに、前述の有機系抗菌剤を単独又は混合使用し、繊維、織物、フィルム、シート等を形成し、その黄色ブドウ球菌、大腸菌等に対する抗菌性を評価したが、抗菌活性は不十分で、実用性には不十分であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来の問題点を解決したうえで、その高活性な抗菌性組成物、詳しくは基体中または基体表面の有機系抗菌剤量を増やすことなく抗菌活性を向上することができる抗菌剤を適用した樹脂組成物を提供し、さらに実用上の使用に耐え得る耐久性を付与することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らはポリエステル樹脂中の抗菌成分であるホスホニウム塩基量をむやみに増やすことなく抗菌性を向上させ、さらに実用上必要な耐久性を付与する方策を鋭意検討した結果、本発明に至った。すなわち、本発明はジカルボン酸成分及びグリコール成分を主構成成分とし、前記一般式で表されるスルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸のホスホニウム塩基を有するポリエステル樹脂と、親水性物質からなる組成物及び光重合性硬化剤からなる抗菌性樹脂組成

(3)

特開平11-209686

4

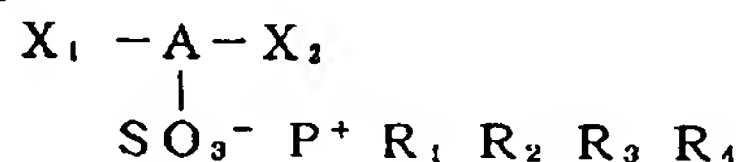
物である。本発明の抗菌性樹脂組成物は、ホスホニウム塩基を含むポリエステル樹脂に親水性物質を存在させることにより、その抗菌活性が著しく高められることに特徴がある。次に本発明を詳しく説明する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の抗菌性樹脂組成物について記述する。本発明のスルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸のホスホニウム塩基を有するポリエステル樹脂において、好適な実施形態においては下記一般式(化2)で表されるスルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸のホスホニウム塩基を全酸成分にたいし1~50モル%共重合したポリエステル樹脂である。

【0011】

【化2】



(式中、Aは芳香族基、 X_1 、 X_2 はエステル形成性官能基、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は同一又は異なるアルキル基であって、そのうちの少なくとも1個は炭素数10~20のアルキル基)

【0012】該ポリエステル樹脂に使用するジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。また、発明の内容を損なわない範囲で脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、複素環式ジカルボン酸等を併用してもよい。脂環族ジカルボン酸としては1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、アゼライン酸、エイコ酸、ダイマー酸及びその誘導体等が挙げられる。複素環式ジカルボン酸としては、ピリジンカルボン酸及びその誘導体等が挙げられる。またp-オキシ安息香酸などのオキシカルボン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の多価のカルボン酸を発明の内容を損なわない範囲で併用してもよい。この内、塗膜にした場合の実用上の耐久性より芳香族ジカルボン酸を70モル%以上含むことが好ましい。その他のジカルボン酸としては、1,4-ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸が特に好ましい。グリコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-メチル1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオールなどのア

(4)

特開平11-209686

5

ルキレングリコール、1, 2-シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールAまたはFのアルキレンオキサイド付加物、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ヒドロキシビバリン酸のネオペンチルグリコール (HPN)、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

【0013】この他少量のアミド結合、ウレタン結合、エーテル結合、カーボネート結合を含有する化合物を含んでいてもよい。この内、塗膜にした場合の実用上の耐久性より好ましいのはエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-メチル1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル1, 5-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノールである。また、発明の内容を損なわない範囲で、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの多価ポリオールを併用しても良い。スルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸のホスホニウム塩としては、スルホイソフタル酸トリ-*n*-ブチルデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ-*n*-ブチルオクタデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ-*n*-ブチルオクタデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ-*n*-ブチルオクタデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ-*n*-ブチルヘキサデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ-*n*-ブチルテトラデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸-*n*-ブチルドデシルホスホニウム塩、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸トリ-*n*-ブチルデシルホスホニウム塩、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸トリ-*n*-ブチルオクタデシルホスホニウム塩、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸トリ-*n*-ブチルヘキサデシルホスホニウム塩、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸トリ-*n*-ブチルテトラデシルホスホニウム塩、*

$$\text{添加物のモル比} = \frac{\text{リン酸、リン酸エステル、またはその誘導体のPの総量 (モル原子)}}{\text{Mg (イ)、Ca (イ)、Mn (イ)、Zn (イ)、Co (イ)の総量 (モル原子)}}$$

【0016】上記モル原子比が0.4未満または1.0を越える場合には、本発明の組成物の着色、粗大粒子発生が顕著となり、好ましくない。該ポリエステルの製造法は特に限定しないが、ジカルボン酸類とグリコール類とを直接反応させ得られたオリゴマーを重縮合する、いわゆる直接重合法、ジカルボン酸のジメチルエステル体とグリコールとをエステル交換反応させたのちに重縮合する、いわゆるエステル交換法などが挙げられ、任意の製造法を適用することができる。

【0017】上記金属イオン及びリン酸及びその誘導体の添加時期は特に限定しないが、一般的には金属イオン類は原料仕込み時、すなわちエステル交換前またはエステル化前に、リン酸類の添加は重縮合反応前に添加する

6

* 4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸トリ-*n*-ブチルドデシルホスホニウム塩等が挙げられ、抗菌活性の点からはスルホイソフタル酸トリ-*n*-ブチルヘキサデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ-*n*-ブチルテトラデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ-*n*-ブチルドデシルホスホニウム塩が特に好ましい。

【0014】上記芳香族ジカルボン酸ホスホニウム塩はスルホ芳香族ジカルボン酸またはそのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等にトリ-*n*-ブチルヘキサデシルホスホニウムブロマイド、トリ-*n*-ブチルテトラデシルホスホニウムブロマイド、トリ-*n*-ブチルドデシルホスホニウムブロマイド等のホスホニウム塩を反応させることにより得られる。このときの反応溶媒は特に限定しないが、水が最も好ましい。該共重合ポリエステルには着色度及びゲル発生度等の耐熱性改善の目的で、酸化アンチモン、酸化ゲルモニウム、チタン化合物等の重合触媒以外に酢酸マグネシウム、塩化マグネシウム等のMg塩、酢酸カルシウム、塩化カルシウム等のCa塩、酢酸マンガン、塩化マンガン等のMn塩、塩化亜鉛、酢酸亜鉛等のZn塩、塩化コバルト、酢酸コバルト等のCo塩を各々金属イオンとして300ppm以下、リン酸またはリン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル等のリン酸エステル誘導体をPとして200ppm以下添加することも可能である。上記重合触媒以外の金属イオンの総量が300ppm、またP量が200ppmを越えるとポリマーの着色が顕著になるのみならず、ポリマーの耐熱性及び耐加水分解性も著しく低下する。このとき、耐熱性、耐加水分解性等の点で、総P量と総金属イオン量とのモル比は、0.4~1.0であることが好ましい。

【0015】

【数1】

のが好ましい。本発明の抗菌性樹脂組成物はホスホニウム塩基を含むポリエステル樹脂に親水性物質を混合または化学的に結合する必要がある。親水性物質の存在により、著しく抗菌性が向上する。

【0018】本発明における親水性物質とは水と親和性に優れた物質で、水に溶解、分散あるいは保水、保湿性、膨潤可能な物質であり、一般的にはアミノ基、アミド基、カルボキシル基またはそのアルカリ金属塩、スルホン酸基またはそのアルカリ金属塩などの親水基またはそれらの誘導体、あるいはエーテル結合を1分子内に2個以上含む有機化合物または高分子化合物で、その具体例としては、ポリビニルアルコール、澱粉、ポリアクリル酸のホモポリマーまたは共重合体、ポリメタクリル酸

(5)

特開平11-209686

7

8

のホモポリマーまたは共重合体、無水マレイン酸のホモポリマーまたは共重合体（例えば、無水マレイン酸・スチレン共重合体）、ポリビニルスルホン酸またはその共重合体またはそれらのアルカリ金属塩、ポリエチレングリコール（別名 ポリエチレンオキサイド）ポリプロピレングリコール、ポリエチレン・プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン等のポリオールまたはその重合体、グリセリン、ポリグリセリン、水溶性変性セルロースとしてはヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシセルロースナトリウム、セルロースナイトレートカルボキシルメチルエーテル等が挙げられる。これらを該ホスホニウム塩基を含むポリエステル樹脂に混合して使用する。

【0019】該親水性物質の分子量は特に限定しないが、ポリエチレングリコールの場合には数平均分子量で200以上30000以下が好ましく、さらには1000以上25000以下が好ましい。該親水性物質（共重合体の場合は、共重合体中にしめる親水性物質をさす）の添加量はポリエステル樹脂に対して0.1～20重量%好ましくは0.5～10重量%さらに好ましくは1～5重量%である。0.1重量%以下では抗菌活性増大効果が不十分で、20重量%を越えると抗菌組成物の機械的特性及び耐熱性・耐候性が低下し、好ましくない。親水性物質との混合方法は特に限定せず、ポリエステル樹脂の製造方法、化学的性質、物理的性質により任意の方法を採用できる。例えば、両者を押し出し機などを用いて加熱熔融混合する方法、また、高分子物質と親水性物質を適当な溶媒中、例えば水、水／アルコール混合溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどの有機溶媒に混合溶解または分散した後、該溶媒を乾固する方法がある。

【0020】この他、親水性物質を導入する方法として、ホスホニウム塩基を含むポリエステル樹脂にアミノ基、アミド基、カルボキシル基またはそのアルカリ金属塩、スルホン酸基またはそのアルカリ金属塩などの親水基またはそれらの誘導体を主鎖または即鎖に共重合することができる。共重合することにより、相溶性が改善され塗膜にした場合の外観、貯蔵安定性、塗膜にした場合の物性などが改善される。これらの親水基を共重合する方法としては、5-スルホイソフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸、5（4-スルホフェノキシ）イソフタル酸などの金属塩または2-スルホ-1,4-ブタンジオール、2,5-ジメチル-3-スルホ-2,5-ヘキサンジオール等の金属塩などのスルホン酸金属塩基を含有するジカルボン酸またはグリコールをポリエステル樹脂に共重合する方法、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のアルキレングリコールをポリエステ

ル樹脂に共重合する方法、親水性基を含むビニル系モノマーをポリエステル樹脂にグラフト重合する方法などが挙げられる。

【0021】本発明におけるポリエステル樹脂にグラフトさせることができる親水性基を有すビニル系モノマーとしては、カルボキシル基、水酸基、スルホン酸基、アミド基などを含むもの、親水性基に変化させることができる基として酸無水物基、グリシジル基、クロル基などを含む、ものが挙げられる。その中でカルボキシル基を有するものが最も好ましい。例えば、アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの塩等のカルボキシル基又はその塩を含有するモノマー、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート等のアルキルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のヒドロキシ含有モノマー、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N,Nジメチロールアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド等のアミド基含有モノマー、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ含有モノマー等が挙げられる。

【0022】その他の親水性基を有するモノマーとしては、例えば、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有モノマー、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸及びそれらの塩等のスルホン酸基またはその塩を含有するモノマー、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸及びそれらの塩等のカルボキシル基またはその塩を含有するモノマー、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物を含有するモノマーが挙げられる。これらは他のモノマーと併用することができる。他のモノマーとしては、例えばビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、スチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、塩化ビニル等が挙げられ、これらの中から1種類又は2種類を用いて共重合することができる。

【0023】親水性基を有するモノマーとそれ以外のモノマーとの比率はモル比で30/70～100/0の範囲が好ましい。親水性基を有するモノマーの比率が30モル%未満では抗菌性を高める効果が十分に発揮されない。親水性基を含有するモノマーをポリエステルにグラフトさせる方法としては公知のグラフト重合法を用いることができる。その代表例として以下の方法が挙げられる。

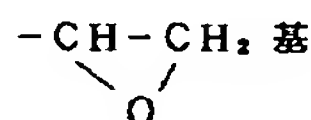
9

【0024】例えば、光、熱、放射線等によって主鎖の高分子物質にラジカルを発生させてからモノマーをグラフト重合させるラジカル重合法、あるいは AlCl_3 、 TiCl_4 等の触媒を用いてカチオンを発生させるカチオン重合法、あるいは金属 Na 、金属 Li 等を用いてアニオンを発生させるアニオン重合法等がある。また、あらかじめ主鎖の高分子物質に重合性不飽和二重結合を導入しこれにビニル系モノマーを反応させる方法があげられる。これに用いる重合性不飽和二重結合を有するモノマーとしては、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水マレイン酸等をあげることができる。このうち最も好ましいものはフマル酸、マレイン酸、及び2,5-ノルボルネンジカルボン酸である。

【0025】また、側鎖に官能基を導入した主鎖の高分子物質と、末端に前記の官能基と反応する基を有する枝ポリマーを反応させる方法があげられる。例えば側鎖に $-\text{OH}$ 基、 $-\text{SH}$ 基、 $-\text{NH}_2$ 基、 $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{CONH}_2$ 基等の水素供与基を有する高分子と、片末端が $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 基、 $-\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 基、

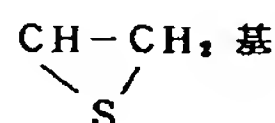
【0026】

【化3】



【0027】

【化4】



【0028】等の水素受容基であるビニル系共重合とを反応させる方法、この逆の組み合わせで反応させる方法が挙げられる。本発明の主鎖となるポリエステルとグラフトされるビニル系モノマーの好ましい重量比は95/5~40/60の範囲であり、さらに好ましくは93/7~55/45、最も好ましくは90/10~60/40の範囲である。主鎖の高分子物質の重量比が40%未満であると、グラフト重合性ビニル系モノマーが完全に反応しないまま残るため従来の高分子の持つ耐熱性、加工性、耐水性等の特性が損なわれる。また主鎖の高分子物質の重量比が95%を超えるときは、本発明の目的である抗菌性の向上効果が十分に発揮されない。親水性物質が高分子物質に混合した場合と共重合した場合で、両者に抗菌性の効果において大差はなく、良好な抗菌性が得られる。

【0029】本発明は前述のポリエステル、親水性物質に加えて光重合性硬化型樹脂を配合することに特徴がある。硬化型樹脂は、熱硬化型樹脂と電離放射線硬化型樹脂に大別されるが樹脂設計の自由度、速硬化性、作業環境性の観点から電離放射線硬化型樹脂が優れている。硬化型樹脂を配合することにより良好な塗膜物性を得るこ

(6)

特開平11-209686

10

とができる。電離放射線硬化型樹脂は、少なくとも電子線あるいは紫外線照射により硬化される樹脂を含有する組成物より形成される。具体的には、光重合開始剤、光重合性プレポリマーを含有し、更に必要に応じて光重合性モノマー、光増感剤、レベリング剤等の添加剤、溶剤等を含有するものである。光重合性プレポリマーは分子骨格中に挿入された反応基が電離線照射されることによりラジカル重合またはイオン重合する。ラジカル重合性プレポリマーとしてはアクリロイル基を有するアクリル系プレポリマーが、イオン重合性プレポリマーとしてはエポキシ基を含有するエポキシ系プレポリマーが代表的なものである。アクリル系プレポリマーは1分子中に2個以上のアクリロイル基を有し、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート等が使用できる。これらは官能基数が多いほど速硬化性があり硬度も高くなる。エポキシ系プレポリマーとしては、ビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、フェノールノボラック型、脂環型等のエポキシオリゴマーが使用できる。エポキシ系プレポリマーはエポキシ基がカチオンの開環重合するので熱的因子が硬化反応に影響し、電離線照射時あるいは照射後50℃~60℃程度に加熱することでさらに硬化反応性を高めることができる。光重合性プレポリマーの好ましい配合量は該ポリエステルと親水性物質の合計に対し5~60重量%、さらに好ましくは15~50%である。

【0030】光重合開始剤は、ラジカル重合性プレポリマーにおいてはアクリロイル基の反応を短時間で開始させ、反応を促進するために添加され、触媒的な作用をするものである。光開始剤の種類としては自己開裂することによりラジカル重合させるもの、水素を引き抜くことによりラジカル重合させるものがある。前者にはベンゾインエーテル類、ジアルコキシアセトフェノン類、ヒドロキシアセトフェノン類、モルホリノアセトフェノン類等が用いられ、後者にはベンゾフェノン類、環状ベンゾフェノン類、ベンジル等が用いられこれらの1種あるいは2種以上が使用できる。またイオン重合性プレポリマーにおいては光重合開始剤は電離線エネルギーを吸収してカチオン重合を開始させる触媒成分を放出する化合物であり、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、メタロセン化合物等が用いられる。光重合開始剤の配合量は樹脂固形分に対して好ましくは1~10重量%、さらに好ましくは2~5重量%混合して使用する。光重合性硬化型樹脂中には前述の光重合性プレポリマー、光重合開始剤の他に必要に応じて光重合性モノマーが添加される。特にラジカル重合性プレポリマーにおいては高粘度の光重合性プレポリマーを希釈し、粘度を低下させ作業性を向上させる為に、また架橋剤として塗膜強度を付与するために有効である。ラジカル重合の光重合性モノマーとしては2-エチルヘ

11

キシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート等の単官能アクリルモノマー、エチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート等の2官能性アクリルモノマー、トリメチロールプロパントリアクリレート等の多官能アクリルモノマーの1種もしくは2種以上が使用される。本発明の抗菌性組成物に滑り性、耐摩耗性、耐ブロッキング性、隠蔽性等の物理的特性の向上を目的として、抗菌性組成物中に予め炭酸カルシウム(CaCO_3)、リン酸カルシウム、アパタイト、硫酸バリウム(BaSO_4)、フッ化カルシウム(CaF_2)、タルク、カオリン、酸化珪素(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、二酸化チタン、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化鉄(Fe_2O_3)、アルミナ/シリカ複合酸化物などの無機粒子、ポリスチレン、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、それらの共重合体、あるいはそれらの架橋体などの有機粒子等を添加することも可能である。本発明の抗菌樹脂組成物に電子線あるいは紫外線の電離放射線を照射すると光硬化型樹脂が反応して硬化し、良好な塗膜物性を得ることができる。

【0031】電子線を照射する場合、走査型あるいはカーテン型の電子線加速器を用い、加速電圧1000keV以下、好ましくは100~300keVのエネルギーを有し、100nm以下の波長領域の電子線を照射して行うことができる。紫外線を照射する場合低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク、メタルハライドランプ等を用い、100~400nm、好ましくは200~400nmの波長領域で20~1500mJ/cm²の積算光量の紫外線を照射する。本発明の抗菌性樹脂組成物はバーコーティング、ブレードコーティング、グラビアコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング等の通常の塗布法によりプラスチックフィルム・シート、プラスチック成型品、金属板、紙、木材、セラミック等に塗布後、必要に応じて乾燥工程を経た後電子線あるいは紫外線を照射して硬化させ、抗菌性及び耐久性に優れた硬化型樹脂層を有する積層体を得ることができる。

【0032】(実施例)次に実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、以下の実施例に限定されるものではない。以下に実施例及び比較例で得られた抗菌性組成物の物性の測定方法を示す。

【0033】1. 抗菌性試験

1/50ブロードで希釈した*S. aureus* (黄色ブドウ球菌)の菌液(濃度:106個/ml)の0.1mlを予め高圧蒸気殺菌した5cm×5cmの大きさの試料フィルム上に滴下し、そのフィルムに高圧蒸気滅菌したサランラップフィルムを密着させた。その試験片を滅菌シャーレに移し、37℃で24時間培養した。それからフィルム上の菌をSCDLP培地10mlで洗い出

(7)

特開平11-209686

12

し、10倍希釈し、普通寒天平板にまいた後24時間後に菌数を計測した。

【0034】2. 耐熱水性

10cm×10cmの大きさの試料を95℃±2℃にコントロールした蒸留水1L中に2時間浸漬後取り出し、塗膜外観の変化を評価した。

○: 外観変化なし

△: わずかに白化が認められる

×: 著しい白化が認められる

10 【0035】3. 表面硬度

試料塗膜表面をJIS S-6001に規定された高級鉛筆を用い、JISK-5400に従って測定し、キズの有無を調べた。

【0036】(ポリエステル樹脂の製造例1) 攪拌機、温度計及び部分環流式冷却器を備えたステンレススチール製オートクレーブにジメチルテレフタレート485部、ジメチルイソフタレート388部、5-スルホジメチルイソフタル酸トリ-n-ブチルドデシルホスホニウム塩161部、エチレングリコール443.3部、ネオペンチルグリコール400.4部、及びテトラ-n-ブチルチタネート0.52部を仕込み、160~220℃まで4時間かけてエステル交換反応を行った。ついでフマル酸29部を加え、200~220℃まで1時間かけて昇温し、反応系を徐々に減圧したのち、0.2mmHgの減圧下で1時間30分反応させ、ポリエステル(A-1)を得た。ポリエステルの組成は以下に示す通りである。

ジカルボン酸成分

| | |
|------------|-------|
| テレフタル酸 | 50モル% |
| イソフタル酸 | 40モル% |
| C12ホスホニウム塩 | 5モル% |
| フマル酸 | 5モル% |

ジオール成分

| | |
|-------------|-------|
| エチレングリコール | 65モル% |
| ネオペンチルグリコール | 35モル% |

同様の方法により表1に示した種類のポリエステル(A-2、A-3)を製造した。

【0037】グラフト重合体の製造例1

攪拌機、温度計、環流装置と定量滴下装置を備えた反応器にポリエステル(A-1)300部、メチルエチルケトン360部、イソプロピルアルコール120部を入れ、加熱・攪拌し環流状態で樹脂を溶解した。樹脂が完全に溶解した後、アクリル酸65部とアクリル酸エチル35部、オクチルメルカプタン1.5部の混合物、アゾビスイソブチロニトリル6部を、メチルエチルケトン90部、イソプロピルアルコール30部の混合液に溶解した溶液とを1.5時間かけてポリエステル溶液中にそれぞれ滴下し、さらに3時間反応させ、グラフト重合体溶液(B-1)を得た。同様の方法によりポリエステル

50 (A-2、A-3)をグラフト重合化しグラフト重合体

13

(B-2、B-3)を得た。

【0038】グラフト重合体の製造例2

グラフト重合体の製造例1において、アクリル酸の量を20部、アクリル酸エチルの量を10部に代えたことを除いて、製造1と同様な方法でグラフト重合体溶液(B-4)を得た。

【0039】グラフト重合体の製造例3

グラフト重合体の製造例1において、グラフトするモノマーとしてN-メチルアクリルアミド35部、アクリルアミド65部を用いたことを除いて、製造1と同様な方法でグラフト重合体溶液(B-5)を得た。

【0040】グラフト重合体の製造例4

グラフト重合体の製造例1において、グラフトするモノマーとしてスチレン15部、酢酸ビニル85部を用いたことを除いて、製造1と同様な方法でグラフト重合体溶液(B-6)を得た。

【0041】実施例1

グラフト重合体溶液(B-1)100固形分に対してアクリル系光重合性プレポリマー(C-1:ビームセット700;荒川化学(株)製)35部、光開始剤(D-1:イルガキュアー907;チバガイギー(株)製)2.5部を添加した後、メチルエチルケトンにて全固形分濃度が17重量%となるように希釈してコーティング液とした。ついで厚さ50 μ mの2軸延伸ポリエステルフィルム(東洋紡ポリエステルフィルム;東洋紡績(株)製)の片面にバーコーターにて塗布量が4.5g/cm²となるようにコーティング液を塗布した後、熱風オーブン中で70℃3分間乾燥し、その後紫外線照射装置にて800mj/cm²の積算照射光量の紫外線を照射して硬化させ、表層に硬化塗膜を有する積層体を形成した。この塗膜の特性を表2に示した。

【0042】比較例1

実施例1において、グラフト重合体溶液の代わりにポリエステル(A-1)を、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコールの混合液に溶解させたことを除いて実施例1と同様な方法でコーティング液を作成し、ついで表層に硬化塗膜を有する積層体を形成した。この塗膜の特性を表2に示した。

【0043】実施例2

実施例1においてグラフト重合体溶液(B-2)を用いたことを除いて実施例1と同様な方法でコーティング液を作成し、ついで表層に硬化塗膜を有する積層体を形成した。この塗膜の特性を表2に示した。

【0044】比較例2

実施例1において、グラフト重合体溶液(B-3)を用いたことを除いて実施例1と同様な方法でコーティング液を作成し、ついで表層に硬化塗膜を有する積層体を形成した。この塗膜の特性を表2に示した。

【0045】実施例3

実施例1において、グラフト重合体溶液(B-4)を用

(8)

特開平11-209686

14

いたことを除いて実施例1と同様な方法でコーティング液を作成し、ついで表層に硬化塗膜を有する積層体を形成した。この塗膜の特性を表2に示した。

【0046】実施例4

実施例1において、グラフト重合体溶液(B-5)を用いたことを除いて実施例1と同様な方法でコーティング液を作成し、ついで表層に硬化塗膜を有する積層体を形成した。この塗膜の特性を表2に示した。

【0047】比較例3

10 実施例1において、グラフト重合体溶液(B-6)を用いたことを除いて実施例1と同様な方法でコーティング液を作成し、ついで表層に硬化塗膜を有する積層体を形成した。この塗膜の特性を表2に示した。

20 (ポリエステル樹脂の製造例2) 攪拌機、温度計及び部分環流式冷却器を備えたステンレススチール製オートクレープにジメチルテレフタレート436.5部、ジメチルイソフタレート436.5部、5-スルホジメチルイソフタル酸トリ-n-ブチルドデシルホスホニウム塩322部、エチレングリコール682部、及び酢酸亜鉛0.55部を仕込み、160~220℃まで昇温して生成するメタノールを系外に留去しながら4時間かけてエステル交換反応を行った。エステル交換反応終了後、250℃にて分子量1000のポリエチレングリコール(ナカライ(株)製)を55部、さらに酸化アンチモン0.44部及びトリメチルホスフェートを0.28部を加えて15分間攪拌し、反応系を徐々に減圧したのち、0.2mmHgの減圧下で1時間30分反応させ、ポリエステル(A-4)を得た。ポリエステル(A-4)の組成は以下に示すとおりである。

30 ジカルボン酸成分

| | |
|------------|-------|
| テレフタル酸 | 45モル% |
| イソフタル酸 | 45モル% |
| C12ホスホニウム塩 | 10モル% |

ジオール成分

| | |
|-------------|---------|
| エチレングリコール | 98.9モル% |
| ポリエチレングリコール | 1.1モル% |

同様の方法により表1に示した種類のポリエステル(A-5、A-6)を製造した。

【0048】実施例5

40 ポリエステル(A-4)固形分100部に対して、光開始剤を含有した1液型のエポキシ系光重合性プレポリマー(C-2:アデカKR566;旭電化(株)製)33部を添加した後、メチルエチルケトンにて全固形分濃度が17重量%となるように希釈してコーティング液とした。ついで厚さ50 μ mの2軸延伸ポリエステルフィルム(東洋紡ポリエステルフィルム;東洋紡績(株)製)の片面にバーコーターにて塗布量が4.5g/cm²となるようにコーティング液を塗布した後、熱風オーブン中で70℃3分間乾燥し、その後紫外線照射装置にて900mj/cm²の積算照射光量の紫外線を照射して硬

50

15

化させ、表層に硬化塗膜を有する積層体を形成した。この塗膜の特性を表2に示した。

【0049】比較例4

実施例5においてポリエステル(A-5)を用いたことを除いて、実施例5と同様な方法でコーティング液を作成し、ついで表層に硬化塗膜を有する積層体を形成した。この塗膜の特性を表2に示した。

【0050】比較例5

実施例5においてポリエステル(A-6)を用いたことを除いて、実施例5と同様な方法でコーティング液を作成し、ついで表層に硬化塗膜を有する積層体を形成した。この塗膜の特性を表2に示した。

【0051】(ポリエステル樹脂の製造例3) 攪拌機、温度計及び部分環流式冷却器を備えたステンレススチール製オートクレーブにジメチルテレフタレート436、5部、ジメチルイソフタレート388部、5-スルホジメチルイソフタル酸トリ-n-ブチルドデシルホスホニウム塩322部、5-スルホジメチルイソフタル酸ナトリウム74部、エチレングリコール443、3部、ネオペンチルグリコール400、4部及び酢酸亜鉛0.55部を仕込み、160~220℃まで昇温して生成するメタノールを系外に留去しながら4時間かけてエステル交換反応を行った。エステル交換反応終了後、アンチモン0.44部及びトリメチルホスフェートを0.28部加えて15分攪拌し、反応系を徐々に減圧したのち、0.2mmHgの減圧下で1時間30分反応させ極限粘度 $\eta = 0.50$ のポリエステル(A-7)を得た。ポリエステルの組成は以下に示すとおりである。

ジカルボン酸成分

| | |
|----------------------|-------|
| テレフタル酸 | 45モル% |
| イソフタル酸 | 40モル% |
| C12ホスホニウム塩 | 10モル% |
| 5-スルホジメチルイソフタル酸ナトリウム | 5モル% |

ジオール成分

| | |
|-------------|-------|
| エチレングリコール | 65モル% |
| ネオペンチルグリコール | 35モル% |

同様の方法により表1に示した種類のポリエステル(A-8、A-9)を製造した。

【0052】実施例6

ポリエステル(A-7)100固形分に対してアクリル系光重合性プレポリマー(C-3:M7100;東亜合成(株)製)35部、光開始剤(D-1)2.5部を添加した後、メチルエチルケトンにて全固形分濃度が17重量%となるように希釈してコーティング液とした。つ

(9)

特開平11-209686

16

いで厚さ50 μ mの2軸延伸ポリエステルフィルム(東洋紡ポリエステルフィルム;東洋紡績(株)製)の片面にバーコーターにて塗布量が4.5g/cm²となるようにコーティング液を塗布した後、熱風オーブン中で70℃3分間乾燥し、その後紫外線照射装置にて800mj/cm²の積算照射光量の紫外線を照射して硬化させ、表層に硬化塗膜を有する積層体を形成した。この塗膜の特性を表2に示した。

【0053】比較例6

10 実施例6においてポリエステル(A-8)を用いたことを除いて、実施例6と同様な方法でコーティング液を作成し、ついで表層に硬化塗膜を有する積層体を形成した。この塗膜の特性を表2に示した。

【0054】比較例7

実施例6においてポリエステル(A-9)を用いたことを除いて、実施例6と同様な方法でコーティング液を作成し、ついで表層に硬化塗膜を有する積層体を形成した。この塗膜の特性を表2に示した。

【0055】比較例8

20 実施例1においてグラフト重合体液(B-1)を用いて全固形分濃度が17重量%となるように希釈してコーティング液とした。ついで厚さ50 μ mの2軸延伸ポリエステルフィルム(東洋紡ポリエステルフィルム;東洋紡績(株)製)の片面にバーコーターにて塗布量が4.5g/cm²となるようにコーティング液を塗布した後、熱風オーブン中で120℃3分間乾燥し、塗膜を有する積層体を形成した。この塗膜の特性を表2に示した。

【0056】比較例9

30 実施例2においてグラフト重合体液(B-2)を用いて全固形分濃度が17重量%となるように希釈してコーティング液とした。ついで厚さ50 μ mの2軸延伸ポリエステルフィルム(東洋紡ポリエステルフィルム;東洋紡績(株)製)の片面にバーコーターにて塗布量が4.5g/cm²となるようにコーティング液を塗布した後、熱風オーブン中で120℃3分間乾燥し、塗膜を有する積層体を形成した。この塗膜の特性を表2に示した。

【0057】

【発明の効果】本発明の抗菌性樹脂組成物及びその積層体は少量の抗菌成分で十分な抗菌活性が得られ、これを用いた積層体は良好な塗膜物性を有しており、抗菌性コーティング材料及び抗菌性積層体として好適である。

【0058】

【表1】

(10)

特開平 1 1 - 2 0 9 6 8 6

17

| | | | |
|------------|-------|-------|------|
| ポリエステル | A-1 | A-2 | A-3 |
| 原料組成 (モル%) | | | |
| T | 50 | 47.5 | 50 |
| I | 40 | 37.5 | 44.5 |
| F | 5 | 5 | 5 |
| P | 5 | 10 | 0 |
| | (C12) | (C16) | — |
| EG | 65 | 65 | 65 |
| NPG | 35 | 35 | 35 |

T: テレフタル酸、I: イソフタル酸、F: フマル酸、EG: エチレングリコール
NPG: ネオペンチルグリコール
P: 5-スルホジメチルイソフタル酸ホスホニウム塩

| | | | |
|------------|-------|-------|-----|
| ポリエステル | A-4 | A-5 | A-6 |
| 原料組成 (モル%) | | | |
| T | 45 | 50 | 45 |
| I | 40 | 45 | 40 |
| P | 10 | 0 | 10 |
| | (C12) | (C16) | — |
| EG | 98.9 | 98.9 | 100 |
| PEG | 1.1 | 1.1 | 0 |

PEG: ポリエチレングリコール

| | | | |
|------------|-------|-----|-------|
| ポリエステル | A-7 | A-8 | A-9 |
| 原料組成 (モル%) | | | |
| T | 45 | 50 | 45 |
| I | 40 | 45 | 40 |
| S | 5 | 5 | 0 |
| P | 10 | 0 | 10 |
| | (C12) | | (C12) |
| EG | 65 | 65 | 65 |
| NPG | 35 | 35 | 35 |

S: 5-スルホジメチルイソフタル酸ナトリウム

| | | | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| ポリエステル | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 | B-5 | B-6 |
| 原料組成 (重量部) | | | | | | |
| ポリエステル | A-1 | A-2 | A-3 | A-1 | A-1 | A-1 |
| | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| アクリル酸 | 65 | 65 | 65 | 20 | | |
| アクリル酸エチル | 35 | 35 | 35 | 10 | | |
| アクリルアミド | | | | | 35 | |
| スチレン | | | | | 65 | 15 |
| 酢酸ビニル | | | | | | 85 |

【0059】

【表2】

(11)

特開平 1 1 - 2 0 9 6 8 6

19

20

(1)

| | ホスホニウム塩 含有ポリマー | 親水性物質又は それを含むポリマー | 光重合性 プレポリマー | 光重合開始剤 |
|-------|-------------------|----------------------|----------------|--------|
| 実施例 1 | A-1 | B-1 (A グラフト) | C-1 | D-1 |
| 実施例 2 | A-2 | B-2 (A グラフト) | C-1 | D-1 |
| 実施例 3 | A-1 | B-4 (A グラフト) | C-1 | D-1 |
| 実施例 4 | A-1 | B-5 (A グラフト) | C-1 | D-1 |
| 実施例 5 | A-1 | A-4 (PEG 共重合) | C-2 | C-2 |
| 実施例 6 | A-7 | A-7 (S 共重合) | C-3 | D-1 |
| 比較例 1 | A-1 | 無し | C-1 | D-1 |
| 比較例 2 | 無し | B-3 (A グラフト) | C-1 | D-1 |
| 比較例 3 | A-1 | 無し | C-1 | D-1 |
| 比較例 4 | 無し | A-5 (PEG 共重合) | C-2 | C-2 |
| 比較例 5 | A-6 | 無し | C-2 | C-2 |
| 比較例 6 | 無し | A-8 (S 共重合) | C-3 | D-1 |
| 比較例 7 | A-9 | 無し | C-3 | D-1 |
| 比較例 8 | A-1 | B-1 | 無し | 無し |
| 比較例 9 | A-2 | B-2 | 無し | 無し |

A : 親水性アクリル成分、 PEG : ポリエチレングリコール
S : 5-スルホジメチルイソフタル酸ナトリウム

(2)

| | 黄色ブドウ球菌に対する 抗菌性 | | 耐熱水性 | 表面硬度 |
|-------|--------------------|-------------------|------|------|
| | 初期菌数 | 24 時間後菌数 | | |
| 実施例 1 | 2.0×10^5 | $< 10^1$ | ○ | H |
| 実施例 2 | 2.0×10^5 | $< 10^1$ | ○ | H |
| 実施例 3 | 2.0×10^5 | 8.1×10^1 | ○ | HB |
| 実施例 4 | 2.0×10^5 | $< 10^1$ | ○ | H |
| 実施例 5 | 2.0×10^5 | $< 10^1$ | ○ | H |
| 実施例 6 | 2.0×10^5 | 6.3×10^1 | ○ | H |
| 比較例 1 | 2.0×10^5 | 3.8×10^5 | ○ | 2H |
| 比較例 2 | 2.0×10^5 | 1.3×10^5 | ○ | 2H |
| 比較例 3 | 2.0×10^5 | 1.1×10^5 | ○ | H |
| 比較例 4 | 2.0×10^5 | 1.8×10^5 | ○ | H |
| 比較例 5 | 2.0×10^5 | 1.0×10^5 | ○ | H |
| 比較例 6 | 2.0×10^5 | 1.5×10^5 | ○ | 2H |
| 比較例 7 | 2.0×10^5 | 4.7×10^5 | ○ | HB |
| 比較例 8 | 2.0×10^5 | $< 10^1$ | × | 2B |
| 比較例 9 | 2.0×10^5 | $< 10^1$ | × | 2B |

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 L 67/02

識別記号

F I
C 0 8 L 67/02